9. W2214-02

TREATMENT OF GLASS FIBER FABRIC AND ROLLING ROLLER AND MANUFACTURE OF PREPREG

Publication number: JP9151027
Publication date: 1997-06-10

Inventor: YAMAKI KOICHI; MIYASATO KEITA

Applicant: NITTO BOSEKI CO LTD

Classification:

- international: H05K1/03; H05K1/03; (IPC1-7): D06M15/00;

B65H39/16; B65H18/08; C08J5/24

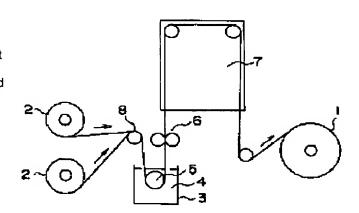
- european:

Application number: JP19950331174 19951128 Priority number(s): JP19950331174 19951128

Report a data error here

Abstract of JP9151027

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance production efficiency, and reduce cost of a printed wiring board by forming a winding roller by superposing and rolling plural sheets of glass fiber fabrics to be used in the printed wiring board or the like of an electronic equipment and an electric equipment or the like. SOLUTION: When glass fiber fabrics are two sheets, materials on which heat cleaning is performed are prepared by two rolls for the glass fiber fabrics 2. After being separately set in a turret type rolling-out device, these are simultaneously pulled out, and are superposed on each other by a roller 8. Next, in a treating agent applying process, a treating agent mixture 4 is put in a tank 3, and the superposed glass fiber fabrics are passed through an impregnating roller 5, and the treating agent mixture 4 is soaked and impregnated. Next, after being picket up at a desired sticking rate by a mangle 6, they are dried by a drying furnace 7, and afterwards, they are rocked by a roller, and a necessary roll 1 is completed. Acording to this, productivity of a prepreg process can be enhanced without deteriorating external appearance of a prepreg and heat resistance of a laminated plate.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

付許文献3

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-151027

(43)公開日 平成9年(1997)6月10日

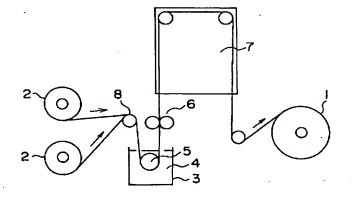
| (51) Int. Cl. 6 | 識別記号 | FI |
|-----------------|--------------------|--------------------------|
| B65H 39/16 | | B65H 39/16 |
| 18/08 | | 18/08 |
| C08J 5/24 | CFC | C08J 5/24 CFC |
| // DO6M 15/00 | | D06M 15/00 |
| | | 審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全7頁) |
| (21)出願番号 | 特顯平7-331174 | (71)出願人 000003975 |
| | | 日東紡績株式会社 |
| (22)出願日 | 平成7年(1995)11月28日 | 福島県福島市郷野目字東1番地 |
| | | (72)発明者 八巻 幸一 |
| | | 福島県福島市大森字西の内35-1 |
| | | (72)発明者 宮里 桂太 |
| | | 福島県福島市蓬莱町8-4-19 |
| | | |
| | | |
| | | · |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |

(54) 【発明の名称】ガラス繊維織物の処理方法と巻取ロール及びプリプレグの製造方法

(57)【要約】

【課題】 ガラス繊維織物の処理工程、プリプレグ工程の生産効率を上げ、プリント配線基板のコストダウンを図ることを目的とする。

【解決手段】 ガラス繊維織物を複数枚重ねて処理し、 複数枚を重ねたまま巻き取るガラス繊維織物の処理方 法、及びこの処理方法により得られた巻取ロール、更に 複数枚重ねて巻き取られたガラス繊維織物の巻取ロール を複数枚重ねたままプリプレグとするプリプレグの製造 方法。



10

【特許請求の範囲】

、【請求項1】 ガラス繊維織物の複数枚が重ねて巻き取られていることを特徴とするガラス繊維織物の巻取ロール。

1

【請求項2】 請求項1におけるガラス繊維織物がプリント配線基板用のガラス繊維織物あることを特徴とするガラス繊維織物の巻取ロール。

【請求項3】 ガラス繊維織物の処理において、ガラス 繊維織物を複数枚重ねて処理し、複数枚を重ねたまま巻 き取ることを特徴とするガラス繊維織物の処理方法。

【請求項4】 ガラス繊維織物の処理において、同時に引き出された複数枚のガラス繊維織物を別々に処理し、 巻取時にその複数枚重ねて巻き取ることを特徴とするガラス繊維織物の処理方法。

【請求項5】 請求項3または4のガラス繊維織物の処理が、表面処理であることを特徴とするガラス繊維織物の処理方法。

【請求項6】 複数枚のガラス繊維織物を重ね合わせて 樹脂ワニスに含浸し、樹脂分を調節し、重ね合わせた状態で予備硬化を行いプリプレグとすることを特徴とする 20 ガラス繊維織物プリプレグの製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、ガラス繊維織物の 処理方法およびその処理方法による巻取ロールに関し、 特に電子機器や電気機器、コンピューター、通信器機な どに用いられるプリント配線基板用ガラス繊維織物の処 理方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】ガラス繊維は、その優れた耐熱性、寸法 30 安定性、電気特性等の理由からエレクトロニクス分野や FRP、産業資材等の分野で広く使われており、特にガラスヤーンを製織してなるガラス繊維織物は、その優れた耐熱性からプリント配線基板用素材としての需要が多い。ガラス繊維織物は、通常、製織後1ロールに巻き揚げられ、ヒートクリーニング工程において加熱脱油され、シランカップリング剤などの処理剤を調合された処理液に浸渍、または含浸され、1ロール毎に処理されている。シランカップリング剤を処理剤として用いる場合を特に表面処理と呼び、プリント配線基板用ガラス繊維 40 織物の処理として重要な工程の一つであり、殆どのプリント配線基板用のガラス繊維織物がこの工程を通る。

(以下プリント配線基板を略してプリント基板と称する)

表面処理されたプリント基板用ガラス繊維織物は、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を1枚毎に塗布乾燥され、プリプレグとされる。プリプレグは定尺にカットされ、金属箔と積層された後、多段プレスに組み込まれ、加熱加圧成形によりプリント基板用として用いられる金属箔 張積層板や、金属箔張多層積層板に製造される。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】従来技術で述べたように、ガラス繊維織物の処理工程、プリプレグ工程は、織物を1枚づつ通すことにより行われているため、生産性を大幅に向上させることは困難である。本発明の目的は、ガラス繊維織物の処理工程の生産性の向上をはかり、その結果として、特にプリント基板用ガラス繊維織物のプリプレグ工程及び積層工程の生産性向上をはかり、プリント基板として用いられる金属箔張積層板の製造コストを下げることにある。

[0004]

【課題を解決するための手段】本願発明者等は、上記課題を解決するために、ガラス繊維織物の複数枚が重ねて巻き取られているガラス繊維織物の巻取りロールとすることにより、課題の解決が可能であることを見出だしたものであり、更にこの様な巻取ロールを得る方法として、ガラス繊維織物を複数枚重ねて処理し、複数枚を重ねたまま巻き取るガラス繊維織物の処理方法、または同時に引き出された複数枚のガラス繊維織物を別々に処理し、巻取時に複数枚重ねて巻き取るガラス繊維織物を別って処理し、巻取時に複数枚重ねて巻き取るガラス繊維織物の処理方法を見出だしたものである。更に、複数枚のガラス繊維織物を重ね合わせた状態で樹脂ワニス中に含浸し、樹脂分を調節し、重ね合わせた状態で予備乾燥しプリプレグとすることによりプリプレグ工程の効率化を図ることを見出だしたものである。

[0005]

50

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態について説明 する。説明の順序として請求項3のガラス繊維織物の処 理方法を図1により説明する。図1は、請求項3による 処理方法のガラス繊維織物が2枚の場合の概略を示す。 ガラス繊維織物2はヒートクリーニングされたものを2 ロール用意する。これをターレット型の巻き出し装置に 別々に仕掛け、同時に引き出しローラ8で重ね合わせ る。処理剤を塗布する工程では、槽3に処理剤調合液4 を入れ、含浸ローラ5に重ね合わせたガラス繊維織物を 通し、浸渍含浸させる。ついで、マングル6で所望の付 着率にピックアップし、乾燥炉7で乾燥され、巻取装置 で巻き取られ本発明の請求項1の巻取ロール1が得られ る。巻取ロール1は処理されたガラス繊維織物が2枚重 ね合わせられた状態で巻き取られ1ロールを形成してい る。請求項3における処理という言葉は、ガラス繊維織 物の処理液への含浸、絞液によるピックアップ量の調節 及び乾燥を含めて処理という言葉を用いている。

[0006]次に、請求項4による処理方法を図2により説明する。図2は、本発明の別の処理方法の概略を示し、前述の処理方法とは異なり、同時に引き出されたガラス繊維織物2が別々に処理液10,10aを有する槽9,9a内に設けられた含浸ロール11,11aを通り、マングル12,12aにより絞液ピックアップされ、乾燥機13により別々に乾燥される。その後ローラ

14で重ね合わされ、1ロールに巻き取られ巻取ロール、1が形成される。図2における巻取ロール1は、別々に処理されたガラス繊維織物2枚が重ね合わされ1ロールを形成している。請求項3及び4のガラス繊維織物の処理方法は、図1、図2に示すように2ロールを同時に処理できるため、従来の1ロール単位の処理と比較して、仮に処理速度を同じと仮定すれば効率は2倍になる。特に請求項3の方法は、従来の設備とほぼ同じ設備で処理可能であるため処理コスト低減の効果が大きい。請求項3及び4のガラス繊維織物の処理方法は、複数枚で可能のあり枚数の多い方がそれだけ効率もあげられるが、後工程での樹脂ワニスの含浸性を考慮すると、好ましくは2~3枚、特に好ましくは2枚の場合である。

【0007】請求項3及び4における処理としては、シ ランカップリング剤による表面処理が適用するケースと して考えられるが、その他の柔軟化処理や耐熱処理、着 色処理、目止め処理等にも用途によっては適用可能であ る。これらの処理の場合はガラス繊維織物として、必ず しもヒートクリーニング処理したものを使用する必要が ない場合もある。本発明の処理としてシランカップリン 20 グ剤を用いる場合は、シランカップリング剤としては、 従来公知のものが適宜使用できる。従来公知のシランカ ップリング剤として代表的なものは、ビニルトリクロロ シラン、ビニルトリス(2-メトキシ)シラン、ァーグ リシドキシプロピルトリメトキシシラン、アーメタクリ ロキシプロピルトリメトキシシラン、ァーアミノプロピ ルトリエトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミ ノプロピルトリメトキシシラン、N − β − (N − ピニル ベンジルアミノエチル) - ア-アミノプロピルトリメト キシシラン・塩酸塩、N-フェニル-γ-アミノプロピ 30 ルトリメトキシシラン、アークロロプロピルトリメトキ シシラン、アーメルカプトプロピルトリメトキシシラ ン、ピニルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキ シシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等を挙げ ることができる。

【0008】シランカップリング剤は通常水溶液、またはアルコール類、ケトン類、グリコール類、エーテル類、ジメチルホルムアミド等の有機溶媒の溶液として、0.01~5.0重量%の濃度で使用される。ガラス繊維の表40面に付着させるシランカップリング剤の量(固形分基準)としては、0.001~0.5重量%の範囲が好ましく、更に好ましくは0.01~0.3重量%の範囲である。これらをガラス繊維に付着させる方法としては、浸渍法、スプレー法等の各種公知の方法を適用することができる。一般に多用される浸渍法では、例えば、室温に近い温度でガラス繊維織物をシランカップリング剤を含有する溶液に数秒間浸渍した後、マングルにより約30重量%程度になるように絞液し、続いて100~180℃で乾燥する。50

【0009】請求項1のガラス繊維織物の巻取ロールは 請求項3または4の処理方法により製造できるが、既に 処理されたガラス繊維織物を複数枚重ね合わせて巻き取 ることによっても製造可能である。また、請求項1の巻 取ロールを構成するガラス繊維織物の質量は、10~2 20g/m¹の範囲が好ましく、更に好ましくは20~ 120g/m゚の範囲である。ガラス繊維織物の質量が 220g/m'を越えると、プリプレグ工程等の後工程 において、樹脂の含浸が悪くなるため好ましくない。ま た10g/m³より小さい場合は、ガラス繊維織物自体 の強度が小さいため処理工程における張力を上げること が出来ず、複数枚重ね処理或いは、複数枚平行処理に適 さない。請求項1の巻取ロールを構成するガラス繊維織 物の織り組織は平織り、綾織り、朱子織り、ななこ織り 等の織り組織とすることができ、特に、平織りに限定さ れるものではない。

【0010】請求項6のプリプレグの製造方法は、請求 項1または請求項2のガラス繊維織物の巻取ロールを用 いて行うことができる。この際使用されるプリプレグ製 造機は、一般に使用されている縦型、または横型のプリ プレグ製造機を使用することができる。ガラス繊維織物 はシランカップリング剤により表面処理されたものが望 ましい。複数枚のガラス繊維織物を重ね合わせた状態で 樹脂槽に浸漬し、樹脂ワニスを含浸させる。槽から引上 げマングルやバーコーター等で樹脂分を調節し、乾燥機 に通し予備硬化させプリプレグとする。このようにして 得られたプリプレグは、定尺にカットされてプリント基 板用の積層板等に成形される。請求項6の製造方法によ り得られたプリプレグは、例えば、ガラス繊維織物を2 枚重ねでプリプレグとした場合、2枚重ねがあたかも1 枚のような状態で得られる。本発明のプリプレグの製造 に用いられるガラス繊維織物の質量は、10~220g /m¹の範囲のものが適し、更に好ましくは20~12 0 g/m¹ の範囲である。質量が220 g/m¹ を越え るとプリプレグ製造時の樹脂の含浸性が悪くなり、10 g/m'より小さい場合は織物の強度が小さいためプリ プレグ工程をとうすために必要な強度を確保することが 困難である。

【0011】本発明のプリプレグ製造に使用できる熱硬 化性樹脂としてはエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂等を単独、または混合して使用することができる。これら熱硬化性樹脂は、溶媒タイプでも無溶媒タイプでも可能であり、通常、触媒や硬化剤が併用される。プリント基板用プリプレグとして多用されるエポキシ樹脂の場合は、例えば、ピスフェノールトタイプのジグリシジルエーテル、ピスフェノールドタイプのジグリシジルエーテル、ノボラックタイプのポリグリシジルエーテル、ノボラックタイプのポリグリシジルエーテル、ノボラックタイプのポリグリシジルエーテルをこれらの臭素化エポキシ樹脂等があげられる。請求項1の巻取ロールは、後工程のプ リプレグ工程において複数枚のガラス繊維織物を重ね合

5

わせたまま供給することにより、プリプレグ工程の生産 、効率を上げることが可能となる。また、請求項6のプリ プレグの製造法では、従来のプリプレグ法に比較し、生 産効率を2倍以上にすることができ、得られたプリプレ グは積層工程の効率化も可能とする。

[0012]

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。な お、以下の文章中の%及び部は、特記しない限り重量% 及び重量部をそれぞれ意味する。

<実施例1>シランカップリング剤としてN-β-(N 10 ーピニルベンジルアミノエチル) - ィーアミノプロピル トリメトキシシラン・塩酸塩〔東レ・ダウコーニング・ シリコーン(株)製; SZ-6032]を用い、このシ ランカップリング剤を0.5%(固形分)、酢酸を3. 0%含有する水溶液を得た。次ぎにガラス繊維織物とし て、WEA 05E [日東紡績(株) 製] を用いた。こ のガラス繊維織物の仕様は次のとうりである。

たて糸

ECD450 1/0

エポキシ樹脂ワニスの組成

エピコート5046-B-80

[油化シェルエポキシ(株)製]

エピコート154

[油化シェルエポキシ(株)製]

ジシアンジアミド ベンジルジメチルアミン ジメチルホルムアミド

メチルエチルケトン

【0014】<比較例1>ガラス繊維織物として実施例 1と同じ織物を用い、加熱脱油を行い、シランカップリ ング剤による表面処理工程を従来法と同じにガラス繊維 30 織物1枚で表面処理を行い、織物1枚を1ロールに巻き 取った。シランカップリング剤は実施例1と同じものを 用い、付着率も同じになるように調整した。このガラス 繊維織物で、実施例1と同じ樹脂ワニスを用い、従来の プリプレグ製造方法により、織物1枚でワニスに含浸 し、予備硬化してプリプレグを得た。得られたプリプレ グの樹脂分は50%であった。

【0015】実施例1と比較例1で得られたプリプレグ のポイドの有無を外観目視により判定した。結果を表1 に示す。また、実施例1と比較例1のプリプレグをそれ 40 ぞれ0.2mmコア材の表裏にガラス繊維織物で2枚分 づつ積層し、得られた積層物の上部表面及び下部表面に 銅箔を重ね合わせ、常法により加熱プレス成形して、板 厚0. 4mmの2種類の銅張多層積層板を得た。これら 2種類のFR-4の4層銅張多層積層板について、その 半田耐熱性を測定し、その結果を表1に示す。半田耐熱 性試験は、前記積層板にエッチング処理を施し、それぞ れの積層板の両面にある銅箔を取り除き、133℃のプ レッシャークッカーで、A(180分間)、B(300 分間)、C(480分間)吸水処理した後、260℃の 50

ECD450 1/0 よこ糸

たて糸打ち込み本数 60本/25mm よこ糸打ち込み本数 46本/25mm

骨骨 48g/m¹ 厚さ 0.05mm

平織り 織り組織

このガラス繊維織物を加熱脱油脂た後、2枚重ね合わせ て引き出し、前記処理液に浸漬し、マングルを用いてピ ックアップ30%となるように絞液した後、110℃で 加熱乾燥し、2枚重ねたまま1ロールとして巻取り本発 明のガラス繊維織物の巻取ロールを得た。シランカップ リング剤の付着率は、2枚とも0.14%であった。

【0013】上記ガラス繊維織物の巻取ロールから2枚 重ねたまま織物を引き出し、FR-4処方のエポキシ樹 脂に浸渍し、予備硬化して樹脂分50%のプリプレグを 得た。このプリプレグを定尺にカットし、プリント基板 用の積層用プリプレグとした。得られたプリプレグは2 枚が一体になった状態で得られた。

… 100部

20部

4部

0.2部

30部

15部

半田槽に20秒間浸漬し、浸漬後の積層板に層間剥離が 発生しているか否かを目視観察により判定した。

【0016】〈実施例2〉実施例1のガラス繊維織物の 処理枚数を3枚としたほかは実施例1と同様に、シラン カップリング剤による表面処理及びFR-4処方による プリプレグ製造を行った。得られたプリプレグは、3枚 積層されているがあたかも1枚のプリプレグのようであ り、外観もポイドが見られず良好であった。

【0017】実施例1で得られたプリプレグと比較例1 で得られたプリプレグを用い、それぞれ0.2mmコア 材の表裏にガラス繊維織物で3枚分づつ積層し、得られ た積層物の上部表面及び下部表面に銅箔を重ね合わせ、 常法により加熱プレス成形して、板厚0.5mmの2種 類の銅張多層積層板を得た。これら2種類のFR-4の 4層銅張多層積層板について、その半田耐熱性を測定 し、その結果を表1に示す。表1において比較例2は、 ここで得られた多層積層板のことを指す。

【0018】〈実施例3〉実施例1のガラス繊維織物の 代わりにWEA 116E [日東紡績(株)製]を用 い、実施例1と同じシランカップリング剤により、実施 例1同様に表面処理を行った。シランカップリング剤の 付着率は0.12%であった。ガラス繊維織物の仕様は 次のとうりである。

7 たで糸 ECE225 1/0 。よこ糸 ECE225 1/0 60本/25mm たて糸打ち込み本数

よこ糸打ち込み本数 58本/25mm

 $105 \, \text{g/m}^{1}$ 質量 厚さ 0.10mm

織り組織 平織り

このガラス繊維織物を用い実施例1と同様にFR-4処 方によりプリプレグを製造した。樹脂分は50%になる ように調整した。得られたプリプレグは2枚積層されて 10 4層銅張多層積層板について、その半田耐熱性を測定 いるがあたかも1枚のようであり、外観もポイドが見ら れず良好であった。

【0019】<比較例3>比較例1のガラス繊維織物の

代わりに、WEA116E [日東紡績(株) 製] を用い たほかは比較例1と同様に表面処理を行い、プリプレグ を製造した。

【0020】実施例3で得られたプリプレグと比較例3 で得られたプリプレグを用い、それぞれ0.2mmコア 材の表裏にガラス繊維織物で2枚分づつ積層し、得られ た積層物の上部表面及び下部表面に銅箔を重ね合わせ、 常法により加熱プレス成形して、板厚0.6mmの2種 類の銅張多層積層板を得た。これら2種類のFR-4の し、その結果を表1に示す。

[0021]

【表1】

| u | |
|---|--|
| | |

| | 実施例 1 | 比较例 1 | 実施例 2 | 比較例 2 | 来施例 3 | 比較例 3 |
|------------------------------|----------------|------------|------------|------------|----------------|----------------|
| 表面処理及びプリプ レグ工程所要時間 | 60分 | 120% | 403 | 1203 | 603 | 120分 |
| プリプレグ外観 | 良 好 (ポイドなし) | 良 好(ポイドなし) | 良 好(ポイドなし) | 良 好(ポイドなし) | 良 好 (ポイドなし) | 良 好 (ポイドなし) |
| 積層板の半田耐熱性 | | | | | | |
| V | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| υ | × | × | × | × | × | × |

〇:層間剝離なし : 層間剝離あ 半田町熱性

ガラス繊維織物の表面処理に要する時間は、比較例の場 合の所要時間の1/2または1/3になっており、実施 例で得られたガラス繊維織物を用いたプリプレグも樹脂 の未含浸部であるポイドの発生がなく良好な外観を示し ている。また、実施例のプリプレグから得られた多層積 層板は、比較例のプリプレグから得られた多層積層板と 半田耐熱性が同等であることが判る。

[0023]

【発明の効果】以上説明したように、本発明のガラス繊 維織物巻取ロールは、プリプレグの外観や積層板の耐熱 50

【0022】表1から明らかなように実施例で得られる 40 性を低下させずにプリプレグ工程の生産性を上げること ができる。また、本発明のガラス繊維織物の処理方法 は、処理工程の生産効率をほぼ2倍以上とすることが可 能であり、第1の発明の巻取ロールと組み合わせること により、特に、プリント配線基板用積層板の製造におい て、生産効率の大幅なアップを可能とする。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の請求項3の処理方法を示す概略図 【図2】本発明の請求項4の処理方法を示す概略図 【符号の説明】

本発明の請求項1のガラス繊維織物の巻取ロール

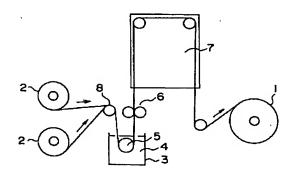
11

2. ガラス繊維織物

→3, 9, 9a. 処理槽

4, 10, 10a. 処理液

【図1】



5, 11, 11a. 含浸ロール

6, 12, 12a. マングル

7, 13. 乾燥機

【図2】

